

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

G03G 9/09



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96106655.5

[43]公开日 1997 年 1 月 29 日

[11] 公开号 CN 1141445A

[22]申请日 96.5.23

[30]优先权

[32]95.5.23 [33]JP[31]123743 / 95

[32]95.5.26 [33]JP[31]128083 / 95

[32]95.5.26 [33]JP[31]128084 / 95

[32]95.5.26 [33]JP[31]128699 / 95

[32]95.5.26 [33]JP[31]128082 / 95

[71]申请人 山田工业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 船户正富 川田秀明 石丸圣次郎

久保宪生 畑濑芳辉 住吉忠男

浅野照道 清水义威 永尾一也

饭田智英 田村英一

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

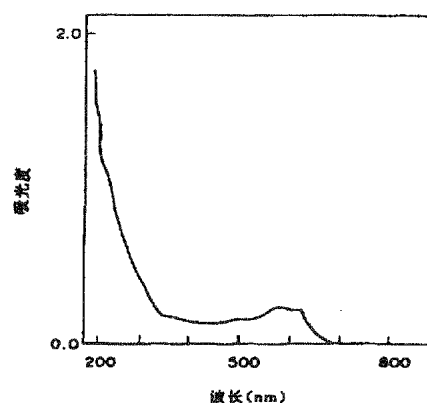
代理人 林蕴和

权利要求书 2 页 说明书 38 页 附图页数 10 页

[54]发明名称 用作双组份磁性显影剂的调色剂

[57]摘要

将碳黑分散于树脂介质中得到的双组分磁性显影剂的带负电荷调色剂用作定影，但它不含电荷控制剂，其中定影用的树脂介质是带有阴离子极性基团及酸度范围 4—30 的共聚树脂或树脂组合物，碳黑 pH 值小于 7, (7—pH) / 比表面积(m²/g)比值 0.010—0.050。不混入负电荷控制剂，调色剂保持足够高数量电荷以显影，无电荷控制剂迁移至载体表面，废调色剂并不会破坏电荷性质，而是长时期稳定保持电荷性质，使调色剂和载体的寿命延长。



(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种双组份磁性显影剂的带负电调色剂,它是将碳黑分散于定影树脂介质中得到的,其特征在于:

所述定影树脂介质是带有游离或中和过的阴离子极性基团的共聚树脂或树脂组合物,该介质由测量游离酸形式的所述阴离子极性基团得到的酸值是 4—30;和

所述碳黑的 pH 小于 7, $(7 - \text{pH})/\text{比表面积}(\text{m}^2/\text{g})$ 比值是 0.010—0.050,按所述定影树脂介质重量计,碳黑混入量从 4—15 重量%。

2. 如权利要求 1 所述的调色剂,其特征在于,用甲醇萃取所述调色剂获得的萃取液的吸光度在 400—700nm 波长范围几乎为 0,在 280—350nm 范围内不存在吸收峰。

3. 如权利要求 1 所述的调色剂,其特征在于,所述定影树脂介质的重均分子量范围从 70,000 到 20,000,分子量峰值在 4,000—30,000 区域。

4. 如权利要求 3 所述的调色剂,其特征在于,所述定影树脂介质包含从 4,000—30,000 范围的峰值分子量的低分子组份,和在高分子量范围具有分子量分布的高分子组份。

5. 如权利要求 4 所述的调色剂,其特征在于,所述低分子量组份的酸值范围从 3—15,该值低于整个树脂介质的酸值。

6. 如权利要求 1 所述的调色剂,其特征在于,所述调色剂包含隔离剂,所述定影树脂介质包含一种聚合物,该聚合物在其侧链上带有碳原子数不低于 12 的高级烷基基团。

7. 如权利要求 6 所述的调色剂,其特征在于,所述的含高级烷基基团的聚合物是一种共聚物,它由带有游离或中和过的阴离子极

性基团的单体和带有不低于 12 个碳原子的烷基的单体经共聚合制得。

8. 如权利要求 1 所述的调色剂,其特征在於,所述定影树脂介质包含将蜡接枝固定于其上的聚合物。

9. 如权利要求 1 所述的调色剂,其特征在於,接枝固定上的蜡的含量,按 100 重量份所述定影树脂介质计算,从 0.01—10 重量份。

10. 如权利要求 1 所述的调色剂,其特征在於,将蜡接枝固定于其上的聚合物组份带有所述的阴离子极性基团。

11. 如权利要求 1 所述的调色剂,其特征在於,将蜡接枝固定于其上的聚合物组份与带有所述阴离子极性基团的共聚树脂混合在一起。

12. 如权利要求 1 所述的调色剂,其特征在於,按 100 重量份所述的定影树脂介质计算,数均分子量从 1000 到 7000 的聚乙烯的含量是 0.5—5 重量份。

13. 如权利要求 1 所述的调色剂,其特征在於,所述调色剂包含以体积计算的平均颗粒直径 5—15 μm 的颗粒,将具有以体积计算的平均颗粒直径 0.05—1.0 μm 的隔离颗粒粘附到所述颗粒表面。

14. 如权利要求 1 所述的调色剂,其特征在於,所述定影树脂介质分散按 100 重量份所述树脂介质计,0.1—5 重量份磁粉。

15. 一种双组份磁性显影剂包含如权利要求 1 所述的调色剂和树脂涂层的磁性载体。

16. 一种双组份磁性显影剂包含如权利要求 1 所述的调色剂和将磁粉分散于树脂中得到的磁性载体。

说明书

用作双组份磁性显影剂的调色剂

本发明涉及一种极佳耐用的双组份磁性显影剂的调色剂。更具体地讲,本发明涉及一种不包含具有迁移到载体表面的性质的电荷控制剂的双组份磁性显影剂所用的调色剂。

所谓双组份磁性显影剂已经广泛地用于在光电敏感材料上显影静电图像。

双组份磁性显影剂是由磁性载体和验电调色剂的混合物所组成,磁性载体包括铁粉,铁酸盐颗粒等,验电调色剂包括有色树脂组合物。磁性载体和调色剂相互之间混合,使得调色剂颗粒带电至预定极性。为了有效显影,用磁刷方式将混合物传送到光敏材料,光敏材料表面用磁刷摩擦,吸附上荷电调色剂,在光敏材料表面的电荷图象保留下这种荷电调色剂,以致于形成一种可见图像。

一般来讲,电荷控制剂包含于调色剂颗粒中,使得调色剂颗粒靠摩擦带电至预定极性。负电荷调色剂采用负电荷控制剂,如含金属的络合物盐染料,或者含氧羧酸的金属络合物(例如,日本公开特许公报号 67268/1991),正电荷调色剂采用正电荷控制剂,如油溶性染料,例如尼格洛辛(Nigrosine)或胺类控制剂(如,日本公开特许公报号 106249/1981)。

早就将磁性调色剂用作双组份磁性显影剂的调色剂。举例来说,上述日本公开特许公报号 106249/1981 和日本公开特许公报号 162563/1984 披露的调色剂是磁性粉末从内部加入调色剂,也就是说,披露了含有磁性粉末的调色剂,上述日本公开特许公报号 67268/1991 披露了一种调色剂,是将磁性粉末外加入调色剂中,也就是说,披露了二氧化硅粉末和磁性粉末添加到调色剂中并混合。

已经众所周知,一旦将磁性载体和调色剂相互混和,双组份磁性显影剂在其使用初期显示出令人满意的荷电性质,但是由于发生导致其寿命缩短的所谓的废调色剂(spent toner)而丧失了它的荷电性质。

这种废调色剂是一种调色剂组份像膜一样吸附到磁性载体表面上的现象。也就是说,磁性载体表面靠近调色剂表面,两者的摩擦序列彼此接近,因此,不再保持预定的荷电性。因此,当发生这种废物情况,必须丢弃这种磁性载体,必须用新的磁性载体替换它。

本发明目的是提供极佳耐用并且能延长调色剂和载体寿命的双组份磁性显影剂所用的热定影调色剂。

本发明另一目的是提供不包含那种具有迁移到载体表面特性的电荷控制剂(CCA)的双组份磁性显影剂所用的热定影调色剂,这种调色剂在显影时不会扩散并且能提高表观显影敏感性。

本发明还有一个目的是提供双组份磁性显影剂所用的热定影调色剂,尽管这种调色剂并不包含具有迁移特性的电荷控制剂,但它能使图象从光敏材料的表面有效地转移到纸上。

按照本发明,提供了双组份磁性显影剂所用的负电荷调色剂,所述双组份磁性显影剂是将碳黑分散于定影树脂介质中获得的,其中:

上述定影树脂介质是一种含有游离或中和的阴离子极性基团,且由测量游离酸形式的所述阴离子极性基团而得到酸值为4—30的共聚树脂或者树脂组合物;和

上述碳黑pH值低于7,(7—pH)与比表面积(m^2/g)的比值是0.010—0.050,以上述树脂定影介质重量计,混和的碳黑数量占4—15%。

按照本发明,还提供了双组份磁性显影剂,该显影剂包含上述调色剂以及包含用树脂涂层的磁性载体或者将磁性粉末分散于树脂中所得到的磁性载体。

图 1 是用甲醇萃取包含铬络合物盐染料(2:1 类型)作为电荷控制剂的调色剂得到的萃取液在波长 200—700nm 范围内的吸收曲线;

图 2 是用甲醇萃取包含金属水杨酸盐络合物作为电荷控制剂的调色剂所得到的萃取液在波长 200—700nm 范围的吸收曲线;

图 3 是用甲醇萃取一种载体所得到的萃取液在波长 200—700nm 范围的吸收曲线,这种载体由于在包含图 1 测量所用过的调色剂的双组份磁性显影剂中存在废调色剂而带电少;

图 4 是混合时间和废物量的图示关系,其中包括使用包含带正电荷控制剂和磁性载体的调色剂混合物,和使用不含电荷控制剂和磁性载体的调色剂混合物;

图 5 表示采用含有负电荷控制剂和磁性载体的调色剂混合物,以及不包含电荷控制剂和磁性载体的调色剂混合物时,混合时间和电荷量的图示关系;

图 6 表示废调色剂被粘附于其上的载体废物量与废调色剂中电荷控制剂数量之间的图示关系;

图 7 表示调色剂和磁性载体中每种组份相互混合时的混合时间与废物量关系示意图;

图 8 表示在常规双组份磁性显影剂中由于出现废调色剂而产生电荷减少的机理示意图;

图 9 是用甲醇萃取本发明负电荷调色剂所得到的萃取液在波长 200—700nm 范围的吸收曲线图;

图 10 是测量载体电阻率的装置示意图;

图 11 是按照实施例 1 制备定影树脂介质时所用的合成出的低分子量聚合物的凝胶渗透色谱(GPC)分子量分布曲线图;和

图 12 是按照实施例 1 制备本发明调色剂所用的定影树脂介质的凝胶渗透色谱(GPC)分子量分布曲线图。

本发明者致力于研究防止废调色剂产生,并发现一件有意思事实。

图 1 表示用甲醇萃取含有铬络合物盐染料(2:1 类型)作为电荷控制剂的调色剂所得到的萃取液在波长 200—700nm 范围的吸收曲线,在常规双组份磁性显影剂所用的调色剂中这种调色剂是用于显影正电荷图像的,吸收峰位于波长 400—700nm 的范围。图 2 是用甲醇萃取包含金属水杨酸盐络合物作为电荷控制剂的调色剂所得到的萃取液在波长 200—700nm 的吸收曲线,吸收峰值位于 280—350nm 波长范围。

由这些结果可知,两种萃取液是由于电荷控制剂显示特征性吸收峰。这说明,在调色剂颗粒表面包含相当高浓度的电荷控制剂。

图 3 是用甲醇萃取一种由于废调色剂存在而引起电荷减少的载体所得到的萃取液在波长 200—700nm 范围的吸收曲线。这种载体包含于含有图 1 测量时所用的调色剂的双组份磁性显影剂之中。在该曲线中,峰位于波长 400—700nm 范围。

测量结果说明一件惊人的事实,在载体表面上,有电荷控制剂被吸附并甚至以高浓度被沉积,电荷减少是由于废调色剂并不是如目前所认为的那样是由于调色剂树脂在载体表面简单成膜所引起的,而是由于电荷控制剂迁移至载体表面而造成的。

参照图 4 和 5,这个事实变得更为明显。图 4 和 5 表示,当采用含有正电荷或负电荷控制剂和磁性载体的调色剂混合物,以及采用不含电荷控制剂和磁性载体的调色剂混合物时,混合时间和废物量之间图示关系,以及混合时间和电荷量之间图示关系。由这些结果可知,下述事实变得更明显:当含有电荷控制剂时,随着混合时间增加,废物量增加,电荷量明显地降低。

图 6 表示废调色剂附着于其上的载体废物量与废调色剂中电荷控制剂之间的图示关系,其中虚线是从调色剂配方计算得到的估计

值作图得出的。这些结果揭示出这样一种事实：电荷控制剂选择性迁移并在出现废调色剂的早期附着到载体的表面。由图 6 可知，电荷控制剂数量随着废物量增加接近于由调色剂组合物估算的值，这是由于混合物体系是无调色剂补充的密闭体系所造成的。当调色剂在复印机中交换时，估计到这种差异将继续增加，这取决于是否采用电荷控制剂。

图 7 表示当调色剂中每一种组份与磁性载体相互混合时混合时间和废物量之间相互关系。这些结果说明下述事实：在调色剂组份之中，电荷控制剂明显迁移到载体表面，造成废调色剂产生。

由上述结果可知，常规双组份磁性显影剂电荷减少是由于图 8 所解释的出现废调色剂引起的。也就是说，在混合物使用初期，载体已带上正电荷，调色剂已带上负电荷。当电荷控制剂选择性迁移至载体表面形成废调色剂，而废物层带负电荷，由此形成相反极性（带正电荷）的调色剂。

按照本发明，使用不具有迁移至调色剂颗粒上特性的电荷控制剂，因此电荷控制剂不会迁移至磁性载体表面。由图 9 所示的吸收曲线可知，用甲醇萃取本发明的负电荷调色剂的萃取液中，在波长 400—700nm 范围吸收值几乎为 0。实际上，本发明调色剂并不与金属水杨酸盐络合物之类正电荷控制剂混合，用甲醇萃取的调色剂萃取液在波长 280—350nm 范围无吸收峰。

在本说明书中，吸收值几乎为零表示，用 50 毫升甲醇萃取 0.1 克调色剂所得到的萃取液在上述波长范围内检测不到吸收峰，或者如若检测到的话，峰位吸收值不超过 0.05。

由图 5 所示，不含电荷控制剂的调色剂所带电荷数量必定低于包含电荷控制剂的调色剂的所带电荷数量。为了解决本发明中这种不便之处，采用含有阴离子极性基团的共聚树脂组合物作为定影树脂介质，还采用 pH 值在酸性区的碳黑作为着色剂。采用此种定影树

脂介质和碳黑可使调色剂所带的电荷数量大到足以有效的显影。

也就是说,定影树脂介质所具有的阴离子极性基团使调色剂产生负电荷性质,该基团存在于树脂的分子骨架之中。因此,阴离子极性基团不会迁移至载体表面,并不会像电荷控制剂那样成为废调色剂的一种起因。

如上所述,本发明所用的定影树脂介质的酸值与具有阴离子极性基团相关。在此,酸值必须在4—30范围内。当酸值超过30,阴离子基团数量增加,调色剂的吸湿性上升,难于在保持稳定下使调色剂通过摩擦带电。另一方面,当酸值低于4时,阴离子基团数量太少,难于使调色剂的电荷保持到足以使之显影所需量。阴离子极性基团可以游离形式存在(游离酸形式),或者以钠盐等金属盐形式存在,也就是讲,该基团可以中和过的形式存在。以游离酸形式测量出酸值。也就是说,本发明中倘若至少部分阴离子极性基团以中和形式存在的话,酸值代表了水解该基团以形成游离酸时所得到的数值。

本发明中,起着色剂作用的碳黑pH值必须位于酸性区(即pH值小于7), $(7 - \text{pH})$ 与比表面积(m^2/g)的比值范围从0.010至0.050。

一般而言,碳黑pH值约8,位于中性至碱性区。而且,为了控制导电性,所用的碳黑用酸处理过,使它的pH值低于7。本发明选择性地采用pH值小于7的碳黑,然而这不是说,本发明采用的是导电性质可被控制的碳黑。

本发明者通过研究证实:当碳黑和磁性载体相互混合并加以搅拌时,碳黑带负电荷。也就是说,按照本发明,使用pH值小于7的酸处理过的碳黑,含有阴离子极性基团的定影树脂介质呈现出强化负电荷性质,尽管并不混合负电荷控制剂,可有效地防止电荷性能降低。

本发明中, $(7 - \text{pH})$ /比表面积之比是表示用酸处理程度的一项

指标,也就是说,表示在碳黑表面所存在的酸性官能团密度。当该值低于前述范围时,负电荷性并没有强化至充分程度,电荷性质必然会降低。另一方面,当该值高于前述范围时,调色剂的吸湿性增加,因此靠摩擦产生的电荷数量难保持稳定。

按下述方法测量碳黑 pH 值。5 克试样放入 100 毫升离子交换水中,煮沸 5 分钟。冷却之后,补充添加蒸发掉数量的水,用滤纸过滤。接着,用商品型玻璃电极 pH 测量仪测定滤液。

(树脂介质)

本发明中所用的定影树脂介质是含有阴离子极性基团的共聚树脂。阴离子极性基团可以是任何极性基团,如羧酸,磺酸或磷酸。在这类极性基团中,羧酸类阴离子极性基团尤其好。藉无规共聚,嵌段共聚或接枝共聚,将带有极性基团的单体加入到树脂中,就得到含有这种阴离子极性基团的共聚树脂。下面介绍较合适单体实例。在下面介绍中,低级烷基基团表示 5 个碳原子以下基团,高级烷基基团表示不低于 12 个碳原子基团。

羧酸类型实例包括烯键不饱和羧酸,如丙烯酸,甲基丙烯酸,丁烯酸,顺丁烯二酸,顺丁烯二酸酐,反丁烯二酸,顺丁烯二酸的低级烷基半酯,反丁烯二酸的低级烷基半酯等。

磺酸类型实例包括苯乙烯磺酸,2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸等。

磷酸类型实例包括甲基丙烯酸 2-酸-磷氧丙酯,甲基丙烯酸 2-酸-磷氧乙酯,甲基丙烯酸 3-氯-2-酸-磷氧丙酯等。

这类含阴离子极性基团的单体单元可以游离酸形式被加入,或者用碱金属(如钠或钾),碱土金属(如钙或镁)或锌中和过的形式被加入。

当聚合时,共聚树脂组合物主要组份的另一种单体具有定影性质并且具有调色剂所需的电荷性质,这种单体可以是具有烯键不饱和键的一种或两种或多种类型单体。

单体的较合适实例包括丙烯酸酯类单体,芳香族一乙烯基单体,乙烯基酯类单体,乙烯基醚类单体,二烯类单体和一烯类单体。下面介绍具体实例。

举例来讲,丙烯酸酯类单体用下述通式(1)表示:



其中 R^1 是氢原子或低级烷基, R^2 是具有直至 11 个碳原子的烃基,羟烷基或者高级烷基。

较合适实例包括丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,丙烯酸丁酯,丙烯酸-2-乙基己基酯,丙烯酸环己酯,丙烯酸苯酯,甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸己酯,甲基丙烯酸-2-乙基己基酯,丙烯酸- β -羟乙酯,丙烯酸- γ -羟丙酯,丙烯酸- δ -羟丁酯,甲基丙烯酸- β -羟乙酯,丙烯酸月桂酯,丙烯酸十三烷基酯,丙烯酸十八烷基酯,丙烯酸二十二烷基酯,丙烯酸二环己基甲酯,丙烯酸二环己基丙酯,丙烯酸环十二烷基酯,丙烯酸环十一烷基甲酯,甲基丙烯酸月桂酯,甲基丙烯酸十三烷基酯,甲基丙烯酸十八烷基酯,甲基丙烯酸二十二烷基酯,甲基丙烯酸二环己基甲酯,甲基丙烯酸二环己基丙酯,甲基丙烯酸环十二烷基酯,甲基丙烯酸环十一烷基甲酯等。

芳香族一乙烯基单体用下述通式(2)表示,

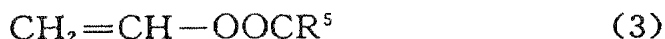


其中 R^3 是氢原子,低级烷基,卤素原子或高级烷基, R^4 是氢原子,低级烷基,高级烷基,卤素原子,烷氧基,氨基或者硝基, Φ 是亚苯基,该基团可有取代基,即低级烷基,高级烷基,卤素原子,烷氧基,氨基或硝基。

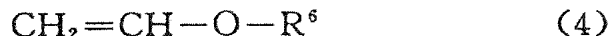
较合适实例包括苯乙烯, α -甲基苯乙烯,乙烯基甲苯, α -氯代苯乙烯,邻位、间位或对位氯代苯乙烯,对乙基苯乙烯,间或对十二烷基苯乙烯,间位或对位十八烷基苯乙烯, α -甲基-3-十八烷基苯乙烯,间位或对位十八烷氧基苯乙烯,苯甲酸 4-乙烯基十八烷酯和 4-十八烷

酰基氨基苯乙烯。

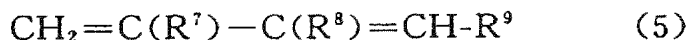
其它单体用下述通式(3),(4),(5)或(6)表示,



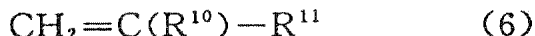
其中 R^5 是氢原子,低级烷基或高级烷基,例如乙烯基酯,如甲酸乙烯酯,乙酸乙烯酯,丙酸乙烯酯,十二烷基酸乙烯酯,十三烷基酸乙烯酯,十八烷基酸乙烯酯,二十二烷基酸乙烯酯,三十烷基酸乙烯酯,戊环己酸乙烯酯,二环己基乙酸乙烯酯等,



其中 R^6 是具有直至 11 个碳原子的一价烃基或更高烷基,如乙烯基醚,诸如甲基乙烯基醚,乙基乙烯基醚,乙烯基正丁醚,乙烯基苯基醚,乙烯基环己醚,乙烯基月桂醚,乙烯基硬脂醚,乙烯基二十二烷基醚,乙烯基环十二烷基醚等,



其中 R^7, R^8 和 R^9 各为氢原子,低级烷基,高级烷基或卤素原子,如各种二烯,诸如丁二烯,异戊二烯,氯丁二烯,1,3-十六碳二烯,1,3-二十二碳二烯,2-甲基-1,3-二十二碳二烯等,



其中 R^{10} 和 R^{11} 各为氢原子,低级烷基,高级烷基,如各种一烯类,诸如乙烯,丙烯,异丁烯,丁烯-1,戊烯-1,4-甲基戊烯-1,1-十四碳烯,1-二十碳烯等。

将带有阴离子极性基团的共聚树脂用作本发明定影树脂介质时,阴离子极性基团存在量使酸值在 4—30 之间,在 5—15 之间更合适。当共聚树脂的阴离子极性基团被部分或全部中和时,包括中和过的极性基团在内的阴离子极性基团的含量相当于上述酸值。如前所述,当共聚树脂酸值低于上述范围,调色剂电荷性能变得不令人满意。另一方面,当共聚树脂酸值高于上述范围时,这种调色剂对湿度极敏感,调色剂电荷性能也不足。

较合适共聚树脂包含具有阴离子极性基团单体,以及一种或两种或多种通式(1)类型的丙烯酸类单体,而且还包含通式(2)到(6)单体,尤其是通式(2)的苯乙烯单体。

本发明中,含有阴离子极性基团的共聚树脂可以按如上所述的单独一种作为定影树脂介质,而且可进一步用作包含两种或多种带阴离子极性基团的共聚树脂的组合物,或者可作为包含一种带阴离子极性基团的共聚树脂及一种不带有阴离子极性基团的共聚树脂的组合物。即使在这种情况下,在整个树脂组合物中阴离子极性基团含量应当是使酸值位于上述共聚树脂特定要求范围内。

本发明中,定影树脂介质最好具有的重均分子量范围在70,000—200,000之间,以便保持成粉性以及成粒性。尤其要求,定影树脂介质包含峰值分子量在4,000—30,000范围的低分子量组份,并且包含分子量分布于高分子量范围的高分子组份。低分子量组份有助于提高调色剂转移效率及热定影性质,高分子量组份有助于改善耐透印。

当使用上述包含低分子量组份和高分子量组份的定影树脂介质所得到的调色剂延长时间进行显影时,树脂介质中低分子组份趋向于选择性附着于载体表面,就形成废调色剂。也就是说,即使不用电荷控制剂,通过实验发现,并不能完满地防止废调色剂的产生,这就是讲,随着延长显影时间,由低分子组份形成废调色剂,尽管这部分废调色剂数量还是很低的。当阴离子极性基团存在于附着在载体表面上的低分子组份中时,载体自身倾向于带负电荷,从而形成了带相反极性的调色剂。当长时期反复显影时,因调色剂带上相反极性而使调色剂扩散及影象模糊变得不可忽略。

按本发明为了有效地防止低分子组份的废调色剂造成调色剂带上相反极性,要求在定影树脂介质中低分子组份酸值低于全部树脂介质的酸值,也就是酸值定位于3—15范围。当低分子组份酸值超过

上述范围时,在废调色剂中阴离子极性基团的量太高,以致于难以有效地防止发生调色剂带上相反极性。另一方面,当酸值低于上述范围时,该酸值偏离高分子组份酸值太大,以致于在分子组份与低分子组份之间相容性降低,引起电荷不均匀性如此不便之处。

从高分子组份和低分子组份之间相容性和转移效率观点来看,还要求低分子组份酸值是整体定影树脂介质酸值的 10—95%。还要求,按定影树脂介质重量计算,所包含的低分子组份量在 40—75% 之间。

可以采用上述单体组份以及众所周知聚合引发剂进行自由基聚合,极易制备定影树脂介质。在这种情况下,包含低分子组份和高分子组份的定影树脂介质可按下述方法制得,事先制备出具有预定的低酸值的低分子组份,再将该组份与单独制备出的具有高酸值的高分子组份混合,或者在低分子组份存在下经有效的自由基聚合作用制备高分子组份。从高分子组份和低分子组份之间相容性观点出发,一般要求在有低分子组份存在下制备出高分子组份。

下面将介绍制备方法。

低分子组份的单体和聚合引发剂混和在一起,在既溶解单体组份又能溶解所形成的树脂的甲苯或二甲苯之类有机溶剂中搅拌。将混合液引入到反应炉中,在充分搅拌下发生聚合。聚合后,溶液脱除气泡,干燥,得到用作低分子组份的聚合物。聚合作用时间和温度可以改变,这取决于聚合作用引发剂种类和数量,温度通常 60—250℃,时间通常约 3—10 小时。

接着,将高分子组份单体,上述获得的低分子组份的聚合物以及聚合引发剂混合在一起,在既溶解单体组份又溶解树脂的溶剂中搅拌。将混合液引入到炉中,在充分搅拌下使之聚合。聚合之后,溶液脱除气体,干燥,得到含低分子组份和高分子组份的所需定影树脂介质。在这种情况下,聚合温度和时间视聚合作用引发剂种类和数量而

定,使制得所需范围分子量的聚合物。然而,聚合作用温度和时间大致上从 60—200℃及约 5—24 小时。

通过调节含阴离子极性基团单体的进料量,可易于调节酸值。

为了提高耐透印,通常在调色剂中混和诸如蜡之类隔离剂。然而,作为一种隔离剂,混合的蜡具有的 SP 值(溶解度参数)与定影树脂介质的 SP 值差别很大,这种蜡不能均匀地分散于介质之中,使蜡的数量视各个调色剂颗粒改变,或者使蜡在调色剂颗粒表面以偏离量分布。也就是说,采用此种调色剂进行显影时,蜡在载体颗粒表面上作为废料粘合。当长时期采用调色剂颗粒及载体颗粒混合物的显影剂时,载体颗粒的电荷特性因废料而降低,从经久使用角度来看产生了问题。当调色剂与按本发明所指的此种隔离剂混合时,要求定影树脂介质所含的聚合物组份在其侧链上带有不低于 12 个碳原子的高级烷基基团。采用含这种高级烷基基团的聚合物组份可以有效解决由于隔离剂不均匀分散所产生的上述问题。尽管其原因尚未搞清,本发明者从下述方面予以考虑。

在其侧链上带有高级烷基基团的聚合物的 SP 值接近于蜡的 SP 值,因此,它能与蜡相容。因此认为,含此种聚合物的定影树脂介质可使隔离剂均匀分散于该介质之中。

具有高级烷基基团的聚合物可以是上述具有阴离子极性基团并且在其侧链上带有高级烷基基团的聚合物。或者,可以将具有阴离子极性基团的聚合物作为单独聚合物使用。一般来讲,最好采用前一种聚合物。举例来讲,定影树脂介质是这样制备的,采用引入阴离子基团的单体,引入高级烷基的单体,以及所需的其它单体,进行嵌段聚合,无规聚合或接枝聚合将这些单体聚合。引入高级烷基基团的单体是从通式(1)至(6)的上述单体中挑选出的具有高级烷基的单体。

定影树脂介质较合适实例包括下述共聚物,例如,(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸十八烷酯共聚物,苯乙烯-(甲基)丙烯酸十八烷酯-

(甲基)丙烯酸共聚物, (甲基)丙烯酸酯-(甲基)丙烯酸十八烷酯-(甲基)丙烯酸共聚物, 苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯-(甲基)丙烯酸十八烷酯-(甲基)丙烯酸共聚物, 苯乙烯-(甲基)丙烯酸十八烷酯-顺丁烯二酸共聚物, 顺丁烯二酸-(甲基)丙烯酸十八烷酯共聚物, 苯乙烯-(甲基)丙烯酸十三烷酯-(甲基)丙烯酸共聚物, 苯乙烯-(甲基)丙烯酸十二烷酯-(甲基)丙烯酸共聚物。

即使由上述共聚物组成的这些定影树脂介质, 酸值也应当在上述范围之内。要求聚合物侧链上的高级烷基基团的存在量, 依据带有高级烷基基团的单体, 每 100 重量份定影树脂介质中占 0.1—20 重量份, 更好的是 0.5—10 重量份。当高级烷基基团数量低于上述范围时, 在隔离剂和定影树脂介质之间的相容性降低, 耐久性不能改善到令人满意程度。另一方面, 当高级烷基基团数量高于上述范围时, 定影树脂介质出现 T_g 降低, 调色剂失去保存稳定性。

(碳黑)

本发明中只要碳黑 pH 值低于 7, 最好在 2—5 之间, 并且 $(7 - \text{pH})/\text{比表面积}(\text{m}^2/\text{g})$ 比值在 0.010—0.050 之间, 尤其是在 0.015—0.040 之间, 任何碳黑都可分散在定影树脂介质之中。然而, 通常要求采用经酸处理过的炉法碳黑, 使 pH 值达到上述条件。

酸处理可用无机酸或有机酸进行, 无机酸如盐酸, 硫酸, 硝酸或磷酸, 有机酸如乙酸, 柠檬酸, 丙酸, 苯甲酸, 水杨酸或甲苯磺酸。由于这种酸处理, 将诸如羧酸基团的酸性基团引入到碳黑表面, 以增强调色剂的负电荷性质。由上述 pH 条件可见, 处理中使用极少量的酸不会对调色剂的电性质产生不利影响。

从在树脂中的分散性角度来看, 通常要求碳黑的比表面积不低于 $50\text{m}^2/\text{g}$, 最好在 $100—300\text{m}^2/\text{g}$ 之间。

以定影树脂介质重量为基准, 碳黑的混和量为 4—15% (重量), 最好在 6—12% (重量) 之间。当混和量低于上述范围时, 调色剂的负

电荷性质不能令人满意,以致于造成图像模糊。另一方面,当碳黑用量高于上述范围时,调色剂的定影性质降低。

(其它混和剂)

本发明双组份磁性显影剂的调色剂除了像常规调色剂混合上述碳黑之外,还可以混和各种添加剂,但是不混和电荷控制剂。此种添加剂可包括隔离剂,底物,定影改进剂,磁粉等。

(隔离剂)

本发明中,采用包含上述低分子组份和高分子组份的树脂组合物作为定影树脂介质,这就使热定影期间的耐透印性增强。而且,当混合隔离剂时,可进一步改善耐透印性。

此种隔离剂可以是天然或合成蜡。一般来讲,希望采用聚烯烃蜡,如聚丙烯蜡,聚乙烯蜡,丙烯-乙烯无规共聚蜡,尤其是聚丙烯蜡。在这类蜡之中,要求采用平均分子量 2,000—16,000 之间,最好在 3,000—6,000 之间的蜡。

按定影树脂介质 100 重量份计算,此种隔离剂所用量从 0.01—10 重量份,最好从 0.1—6 重量份。当用量低于上述范围时,耐透印性并不令人满意。另一方面,当用量超过上述范围时,调色剂电荷性质降低,并由于电荷减少使调色剂扩散显影模糊不清。

为了改善使用隔离剂耐透印性,要求采用上述包含在其侧链上具有高级烷基基团的聚合物的定影树脂介质。

上述蜡可以通过接枝固定到适当聚合物(例如组成定影树脂介质的聚合物)上,就可混合到调色剂中。从将蜡均匀分散于定影树脂介质的观点来看,用接枝固定混和蜡具有明显优点。

按照自由基聚合作用,当有蜡存在下,在合成具有阴离子极性基团的共聚树脂时,这种蜡靠自由基聚合物易接枝固定。这就是说,蜡被接枝固定到含有阴离子极性基团的共聚物部分上;也就是说,在制备定影的共聚树脂同时蜡也被接枝固定。而且,蜡接枝固定于其上的

含有聚合物的树脂或者共聚树脂是这样制备的,将不含阴离子极性基团的单体,例如将通式(2)–(6)中至少一种单体(最好含有高级烷基),在蜡存在下进行自由基聚合。这种树脂或共聚树脂可与含阴离子极性基团的共聚树脂混和在一起。

补充剂颜料;

混和补充剂颜料,以便调节物理性质,例如堆积密度等,它的实例包括硫酸钡粉末,碳酸钡粉末,粘土,二氧化硅,白碳,滑石,矾土白。按每 100 重量份定影树脂介质计算,此种颜料用量为 2-20 重量份,更好的是 5-15 重量份。

磁性粉末;

按照本发明,除了上述混合剂之外,定影树脂介质可与磁粉混合。当与此种磁粉混合时,在显影时磁刷中的调色剂颗粒依靠库仑力以及磁吸引力被保留在载体上。因此,这种调色剂更为可靠地避免扩散作用,从复印机避免被调色剂污染以及避免复印显影模糊不清角度来看,这一点尤其需要。随复印速度增加,更要求具备此种优越性。当与磁粉混合时,可降低每一个调色剂颗粒的电荷数量。因此,显影灵敏度可以增加,可得到高密度图像。

磁粉实例包括目前已经用于磁性调色剂的那些磁粉,如四氧化三铁(Fe_3O_4),倍半氧化铁($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$),氧化锌铁(ZnFe_2O_4),氧化镱铁($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{10}$),氧化镉铁(CdFe_2O_4),氧化钆铁($\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$),氧化铜铁(CuFe_2O_4),氧化铅铁($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$),氧化镍铁(NiFe_2O_4),氧化钕铁(NdFeO_3),氧化钡铁($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$),氧化镁铁(MgFe_2O_4),氧化锰铁(MnFe_2O_4),氧化镧铁(LaFeO_3),铁粉(Fe),钴粉(Co),镍粉(Ni)等。最佳磁粉是细颗粒四氧化三铁磁粉(磁铁矿)。

较好磁铁矿是颗粒大小从 $0.05\text{--}1.0\mu\text{m}$ 的规则八面体形状。可用硅烷偶合剂或者钛偶合剂处理磁铁矿颗粒表面。

按每 100 重量份树脂介质计算,混合的磁粉的量低至 0.1–5 重

量份,更好的是 0.5—3.0 重量份。在用作常规单组份磁粉显影剂的磁性调色剂中,按 100 重量份树脂介质计算,磁粉用量超过 10 重量份。然而,本发明中,磁粉用量明显低于上述数量。内添加磁粉即使用量很少,也有可能形成高密度图像,并避免调色剂扩散。

定影改良剂;

本发明中,要求混合数均分子量 1000—7000 的聚乙烯作为显影改良剂。这就是讲,包含在显影树脂介质中的阴离子极性基团使调色剂产生负电荷性,但是由于极性基团之间的缔合作用,它们趋向于提高树脂介质的热熔温度。从定影角度讲,此种热熔温度的提高是不希望的。按照本发明,混合具有上述数均分子量的聚乙烯可以避免由于存在阴离子阴性基团造成的定影性质的降低,而有助于增加定影性质。尽管混合聚乙烯为什么有助于改善定影性质的原因还不清楚,本发明者从下述方面予以考虑。

这就是说,上述范围数均分子量的聚乙烯的软化点低于定影树脂介质软化点,接近其软化点时这种聚乙烯突然失去粘度并且熔化。当热定影调色剂时,聚乙烯首先熔化,再渗透入纸张中。因此,定影树脂介质失去对纸张润湿性,并且改善渗透性。熔化的定影树脂介质并不扩散,但渗透入纸张,使定影性质得到改善。

从改进调色剂定影性能但不影响其它性质角度来看,每 100 重量份定影树脂介质,要求聚乙烯用量为 0.5—5 重量份。

(调色剂)

本发明调色剂可用众所周知方法制备:如粉碎分级法,熔化造粒法,喷雾造粒法或聚合法。然而,调色剂通常采用粉碎分级法。这就是讲,在诸如 Henschel 混合器中将上述定影树脂介质和各种混合剂预混合在一起,在诸如双轴挤压机等捏和机中捏和。将捏和过的组合物冷却,粉碎并分级,得到调色剂。

按照体积计算的平均颗粒直径(采用 Coulter 计数器的中等直

径),要求调色剂颗粒直径一般为 $5-15\mu\text{m}$,更好的是 $7-12\mu\text{m}$ 。

按要求,为了改进调色剂的流动性,将用疏水汽相法制得的二氧化硅之类的流动性改进剂外粘附到调色剂颗粒表面。流动性改进剂是极细粉末,其基本颗粒大小通常小至 $0.005-0.050\mu\text{m}$,以调色剂总量(调色剂颗粒及外添加剂总量)为基准计,外添加的流动性改进剂的量为 $0.1-2.0$ 重量%。

按照本发明较合适实施方案,将直径比流动性改进剂颗粒直径大 $0.05-1.0\mu\text{m}$,尤其大 $0.07-0.5\mu\text{m}$ 的隔离剂颗粒与流动性改进剂一起外添加到调色剂颗粒中。随着外添加此种隔离剂颗粒,在调色剂图象与光敏材料表面的潜象之间粘合被弱化,使调色剂图象易于被剥离,在转换调色剂图象步骤中转移效率得以改进。

作为隔离颗粒,利用具有上述直径的确定形状的有机或无机惰性颗粒。当颗粒直径超过上述范围时,在调色剂图象和光敏材料表面的潜象之间的粘合力变弱,很难形成合适图象。另一方面,当颗粒直径低于上述范围时,在调色剂图象和潜象(光敏材料)之间不能形成足够大空隙,两者之间粘合力并不弱化,不能将转移效率改进到令人满意程度。

具有确定形状的惰性颗粒的具体实例包括二氧化硅,氧化铝,氧化钛,碳酸镁,丙烯酸树脂粉末,苯乙烯树脂粉末和磁粉。以调色剂总重量(调色剂颗粒和外添加物总量)为基准计,外添加惰性颗粒的量不超过 10 重量%,较合适的是 $0.1-10$ 重量%,更合适的是 $0.1-5$ 重量%。当惰性颗粒用量过份,图象密度降低。当磁粉用作隔离颗粒时,包括已经内添加到调色剂颗粒中的磁粉的磁粉总量不超过 10 重量%(相对于定影树脂介质重量)。当总重量太高,图象密度也降低。

在本发明中,使用电阻率从 10 到 $10^5\Omega\cdot\text{cm}$,尤其是从 $10^3-10^5\Omega\cdot\text{cm}$ 的第一隔离颗粒和电阻率从 $10^8-10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 的第二隔离颗粒,尤其是电阻率为 $10^9-10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ 的两者结合作为上述隔离颗

粒。采用具有不同电阻率的两种隔离颗粒可增强调色剂图象从光敏材料到转移纸张上转移效率,以及可将调色剂颗粒表面上的电阻区分为两。因此,从调色剂电荷交换角度来看,该功能区分为产生电荷和泄漏电荷。其结果是,调色剂有效地保持所要求的电荷量,更肯定地讲,所形成图象保持稳定密度。

将表面进行导电处理,可以方便地调节电阻率,即用锡掺入表面。这就是讲,通常所用的隔离颗粒具有象第二隔离颗粒那样较高的电阻率,隔离颗粒经处理就变成导电的,使电阻率降低,就作第一隔离颗粒来使用。在本发明中,表面掺入锡的氧化钛和氧化镁适用作第一隔离颗粒,不掺入锡的氧化钛和氧化镁适用作第二隔离物。

第一隔离颗粒和第二隔离颗粒所用重量比从 1:7 到 7:1,尤其是从 1:4 到 4:1,总量如前所述。

可测量隔离颗粒的电阻率,举例来讲,按图 10 所示的电阻率测量装置 4 测量。

具体地讲,将 8g 隔离颗粒(203)试样放入内径(H_1)1 吋的乙烯基氯试管中(41)中,用钢制电极(421)夹住试样。厚度 2mm 的特氟隆(Teflon)板(43)放在电极(421)的两边外侧,用水压机给特氟隆板(43)的一侧施加 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力 P_r ,采用超绝缘电阻测试仪(42)(由 Toa Denpa Kogyo 公司制造的 SM-5 型)测量 500V 时的电阻 r (Ω)。测量电阻器总长度(H_2)(cm),依据与未装入试样时的总长度(11.35cm)差值来计算加压试样厚度,按下式(7)计算电阻率。

$$R = [(2.54/2)^2 \cdot \pi / (H_2 - 11.35)] \times r \quad (7)$$

本发明还要求,将粘附隔离颗粒的调色剂颗粒表面或者隔离颗粒表面用金属硬脂酸盐或酰胺处理,也就是说,金属硬脂酸盐粘附到这些颗粒中任意一种表面上。在这种情况下,分隔性对在调色剂颗粒和光敏材料表面之间不会产生不利影响,除此之外,调色剂电阻率适度降低,这对形成保持高密度的图像是很有利的。再者,在这种情况下

下,调色剂熔化温度降低,这又获得了这样一大优点,即在用热辊热定影时促进了调色剂渗入转移纸张,并增加转移的调色剂图象的定影性能。此外,由于金属硬脂酸盐的熔化温度低于定影树脂介质的熔化温度,当被转移的调色剂图象热定影时,图象表面的光滑性提高,可以得到富有光泽图象。

金属硬脂酸盐或酰胺实例包括硬脂酸锌,硬脂酸镁,硬脂酸铝,硬脂酸钙,硬脂酸铬,硬脂酸汞,硬脂酸铈,硬脂酸铁,硬脂酸钠,硬脂酸铅,硬脂酸钡和硬脂酸酰胺,它们既可单独使用一种,或者两种或多种结合使用。一般而言,要求使用硬脂酸锌或硬脂酸镁。最好单独使用一种硬脂酸锌。

按调色剂总量计算,要求这些金属硬脂酸盐用量从 0.001—3 重量%,更合适的是 0.003—1 重量%,最合适的是 0.005—0.2 重量%。而且,可将金属硬脂酸盐粘附于调色剂颗粒表面,或者隔离颗粒表面。

(磁性载体)

任何众所周知磁性载体可与上述调色剂结合使用。要求使用用下式(7)表示的磁铁矿($M=Fe$)或者铁酸盐(M 是铁之外金属),



其中 M 是至少一种从包括 $Cu, Zn, Fe, Ba, Ni, Mg, Mn, Al$ 和 Co 中选择出的金属。

尤其是,可采用烧结过的铁酸盐颗粒,特别是软铁酸盐如铜-锌-镁铁酸盐的球形颗粒,其中 M 包括至少一种,最好有两种或多种选自 Cu, Zn, Mg, Mn 和 Ni 的金属。

磁性载体颗粒使电阻率变化甚少,这取决于环境或老化,它具有稳定电荷性能。此外,磁刷具有软性耳状物,会显影出白色条纹,例如,在所形成的图象上磁刷的刮扫痕迹。

要求磁性载体的平均颗粒直径通常为 30—200 μm ,尤其是从

50—150 μm ,饱和磁化强度是 30—80emu/g,尤其是从 45—70emu/g,体积电阻率从 10^5 — $10^9\Omega\cdot\text{cm}$,尤其是 10^6 — $10^8\Omega\cdot\text{cm}$ 。

而且,作为芯体的磁性载体颗粒可用各种热塑性树脂和热固性树脂涂层。热塑性树脂实例包括热塑性丙烯酸树脂,热塑性苯乙烯-丙烯酸树脂,聚酯树脂,聚酰胺树脂和烯烃类共聚树脂,热固性树脂实例包括改性或未改性硅酮树脂,热固性丙烯酸树脂,热固性苯乙烯-丙烯酸树脂,酚醛树脂,氨基甲酸乙酯树脂,热固性聚酯树脂,环氧树脂,氨基树脂,含氟树脂和蜜胺树脂。此种树脂涂层可更有效地避免产生废调色剂。一般而言,按 100 重量份芯粒计算,要求树脂涂层的量从 0.001—2.5 重量份,更好的为 0.005—2.0 重量份。

本发明中,还希望将阳离子极性基团引入树脂涂层。这就是讲,具有阳离子极性基团的树脂涂层物有助于提高载体的正电荷性质,为此也进一步增强了调色剂的负电荷性能。可用含氮碱性基团表示此种阳离子极性基团,如伯氨基,仲氨基或叔氨基,季铵基,酰胺基,亚氨基,酰亚胺基,胍基,胍基或脒基。其中,氨基和季铵基特别合适。

为了引入阳离子极性基团,应当采用例如具有阳离子基团的单体组分制备树脂。也可以利用带有阳离子基团的硅烷偶合剂处理树脂表面以引入阳离子极性基团。硅烷偶合剂实例可包括 N- β (氨乙基) γ -氨基丙基三甲氧基硅烷,N- β (氨乙基) γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷, γ -氨基丙基三乙氧基硅烷,N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷等。

还可通过合成涂层树脂将阳离子极性基团引入树脂,这取决于利用含诸如脒类偶氮双化合物的阳离子极性基团的聚合引发剂进行聚合作用。

按每 100 克树脂计,要求引入的阳离子极性基团的量通常从 0.1—2000 毫摩尔,更好的从 0.5—1500 毫摩尔。

而且,按照需要,树脂涂层可混合入各种已知的添加剂,如二氧

化硅,氧化铝,碳黑,脂肪酸金属盐,硅烷偶合剂,硅酮油等。

作为芯体的载体颗粒可用众所周知方法用树脂涂层。举例来讲,上述涂层树脂溶解于一种适当溶剂之中。采用这种树脂溶液,用浸渍法,喷雾法,流化床法,移动床法或辊床法涂上树脂。在涂覆热固性树脂时,在采用未固化树脂或低聚物溶液涂上树脂后,可采用加热或类似手段使树脂固化。

本发明中,还允许采用将磁粉分散于粘合树脂中得到的粘合剂类型载体。

作为此种磁粉,宜采用前述磁粉,尤其是颗粒直径不超过 $2.0\mu\text{m}$ 磁铁矿,直径 $0.05\text{—}1.0\mu\text{m}$ 更合适。按每100重量份粘合剂树脂为基准计,磁粉的用量为150—900重量份,以250—600重量份更好。

粘合剂树脂实例包括热塑性树脂,未固化或者以初始缩合物形式的热固性树脂,如聚苯乙烯之类的芳香族乙烯基树脂,以及丙烯酸树脂,聚乙烯基乙缩醛树脂,聚酯树脂,环氧树脂,酚树脂,石油树脂和聚烯烃树脂。其中,苯乙烯树脂,丙烯酸树脂和苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂更合适。

粘合剂类载体可与调节电阻的熟知助剂(如碳黑),分散剂,分散助剂,低分子或高分子电荷控制剂混合。与前述相同情况,为了增强调色剂的负电荷性,还可引入阳离子极性基团,以提高载体的正电荷性。

即使是此种粘合剂类型载体,也希望其平均颗粒直径与前述载体颗粒直径范围相同。

(双组份磁性显影剂)

本发明调色剂与上述各种磁性载体一起混合,并用作磁性显影剂。一般而言,要求这些载体和这些调色剂按重量计以98:2到90:10比例,更合适的是从97:3到94:6相互混合。

采用双组份磁性显影剂的光电复印机中,用任何熟知体系都可形成静电潜象。例如在导电物上光导层均匀地带电,该层经光照形成静电潜象。

将双组分磁性显影剂的磁刷与底物相接触,极易显影出静电图象。由显影所形成的调色剂图象转移至复印纸上,与热辊接触,图象被固定下。

下述实施例将描述本发明。

(实施例 1)

A. 制备定影树脂

将 3 重量份甲基丙烯酸,17 重量份丙烯酸丁酯,80 重量份苯乙烯和一种聚合引发剂混合,在溶剂中搅拌制成混合液。将混合液引入反应炉中,于 160℃ 聚合 6 小时,此时采用搅拌叶轮充分搅拌。接着,反应流经脱气,干燥,得到酸值为 5 的低分子量聚合物。

图 11 是该低分子聚合物的凝胶渗透色谱分子量分布曲线,由图可知,该低分子量聚合物的分子量峰值在 4,000—30,000 之间。

接着,将 10 重量份甲基丙烯酸,20 重量份丙烯酸丁酯,70 重量份苯乙烯和一种聚合引发剂,100 重量份上述得到的低分子量聚合物进行混合,在溶剂中搅拌,得到其混合液。将该混合液引入到反应炉中,90℃ 聚合 17 小时,此时采用搅拌叶轮充分搅拌。接着,反应液脱气,干燥,得到酸值 10 的定影所需树脂。

图 12 是定影用树脂的凝胶渗透色谱分子量曲线。由图可知,定影所用树脂,象上述低分子量聚合物一样具有几乎相同的分子量峰值,而且在高分子量一侧出现分子量分布。定影所用树脂的重均分子量为 100,000。

B. 制备调色剂

将下述组分:

上述定影树脂,100 重量份,

碳黑(pH:3.5, (7-pH)/比表面积:0.025, 经硝酸处理), 9 重量份,

磁铁矿(磁粉), 2 重量份,

用一双轴挤压机将这些组分熔化捏和。用一喷射磨将捏和物粉碎, 再有一风力分级器进行分级, 得到颗粒直径 $10.0\mu\text{m}$ 的颗粒。

将 0.3 重量份疏水性二氧化硅颗粒(平均颗粒直径 $0.015\mu\text{m}$) 作为流动相改进剂以及 0.6 重量份氧化铝颗粒(平均颗粒直径 $0.3\mu\text{m}$) 作为间隔颗粒添加到 100 重量份上述颗粒中, 再在 Henschel 混合器中将混合物相互混合, 得到调色剂。

C. 制备显影剂

将上述制得的调色剂和平均颗粒直径 $100\mu\text{m}$ 的未涂层铁酸盐载体混合, 得到调色剂浓度 3.5% 的双组分显影剂。

(实施例 2)

溶解 3.5 重量份苯乙烯-丙烯酸树脂和 1.5 重量份甲基化的蜜胺树脂于 200 重量份甲苯中, 由此得到涂层液中再添加 1000 重量份平均颗粒直径 $100\mu\text{m}$ 的球形铁酸盐颗粒, 加热并搅拌。接着, 从上述混合物中干燥除去溶剂(甲苯), 200°C 加热 1 小时, 得到树脂涂覆的载体颗粒。

除了采用上述载体颗粒作为磁性载体之外, 按与实施例 1 相同的方法制得调色剂浓度 3.5% 的双组分显影剂。

(实施例 3)

将下述组分:

含氨基的苯乙烯-丙烯酸树脂, 100 重量份,

磁铁矿(磁粉), 400 重量份,

碳黑(pH=9), 5 重量份,

用双轴挤压机熔化捏和。用喷射磨再粉碎捏和物, 再用风力分级器分级, 得到粒度直径 $80\mu\text{m}$ 的载体颗粒。

采用将磁粉分散于树脂中得到的磁性载体颗粒,按与实施例 1 相同的方式,制得调色剂浓度 5.0% 的双组分显影剂。

(对比实施例 1)

采用 pH9 和 $(7-pH)/比$ 表面积之比是 -0.013 的碳墨(未经酸处理),按照实施例 1 相同方式制备调色剂和显影剂。

(对比实施例 2)

采用 pH3 和 $(7-pH)/比$ 表面积之比为 -0.122 碳墨(经硝酸处理),按实施例 1 相同方式制备调色剂和显影剂。

(评价调色剂)

采用 Mita Kogyo Co. 生产的复印机(改进型复印机商品名 DC-4086),用上述实施例和对比实施例所制得的显影剂进行了复印。进行下述项目的测量以评价调色剂。结果列表 1。

(a)转移效率

测量复印操作之前调色剂加料斗中调色剂的重量,再测量进行预定数目的复印后调色剂加料斗中调色剂的重量,由两者之间的差计算出消耗掉的调色剂重量。而且,进行预定数目的复印时,测量一次清洗步骤所回收到的调色剂重量,求得被回收到的调色剂重量。依据这些数值,按照下述公式计算调色剂转移效率。所复印的文件是黑区面积为 8% 的印刷符号文件。

$$\text{转移效率(\%)} = [(A-B)/A] \times 100$$

其中 A 表示所消耗的调色剂重量, B 表示回收到的调色剂重量。

(b)图象密度(I. D.)

采用黑区面积为 8% 的印刷符号文件进行复印,直至转移效率低于 70%。在每复印 5000 份拷贝后,用反射式密度仪(Tokyo Den-shoku Co. 制造, TC-6D 型)测量试样图象中密排黑部位的密度。用于每次复印 5000 份后对图象取样所用的文件具有包括密排黑色部

位 15% 的黑区。

(c) 雾密度(F. D.)

采用黑区面积为 8% 的印刷符号文件进行复印,直至转移效率低于 70%。在每复印 5000 份拷贝后,用上述相同的反射式密度仪测量试样图象中密排黑部位密度。在该被测值与复印前底纸用反射式密度仪测量值之间计算出差值,将最高值作为雾密度(F. D.)。用于每次复印 5000 份后对图象取样所用的文件具有包括密排黑色部位 15% 的黑区。

(d) 分辨率

采用黑区面积 8% 的印刷符号文件,复印 50,000 件后(或者虽不到 50,000 份复印转移效率就低于 70% 之时),采用一预制的线条纸文件(其上面画出预定数的平行线,线宽 1mm)进行复印,取其复印的一份拷贝,用肉眼评定出分辨率。

(e) 电荷数量

采用黑区面积 8% 的印刷符号文件复印,直至转移效率低于 70%。在每复印 5,000 份之后,利用测量吹除粉末电荷数量的装置(由 Toshiba Chemical Co. 制造),测量 200mg 显影剂的电荷数量,以每克调色剂的平均电荷数量表示。

(f) 废物量

采用黑区面积 8% 的印刷符号文件,复印 50,000 份后(或者虽还未复印到 50,000 份转移效率就低于 70% 之时),对显影剂取样。将显影剂样品置于 400 目筛子上,用吹气机从筛子下面抽吸,将显影剂分成调色剂和载体。留在筛子上的 5 克载体放入烧杯中,为了溶解吸附于载体表面的调色剂(作为废调色剂),再将甲苯加到烧杯中。在烧杯底部用一磁铁吸引载体粉末,在这种状态下将甲苯溶液倒去。重复多次,直至甲苯无色,在烘箱烘干甲苯,测量其重量。烧杯中原来加入的载体重量与干燥后重量之间差值为废物量。以附在每克载体上

的废调色剂毫克量表示废物量。

(g) 调色剂散射

采用黑区面积 8% 的印刷符号文件, 复印 50,000 份后(或者虽还未复印到 50,000 份转移效率就低于 70% 之时), 用肉眼观察复印机中调色剂的散射状态, 估计出散射状态如下:

○: 调色剂不散射

×: 调色剂散射

(h) 耐久性

采用黑区面积 8% 的印刷符号文件, 每复印 10,000 份拷贝后, 测量所耗用的调色剂数量, 测量回收到的调色剂数量, 由此计算出调色剂转移效率。将转移效率首次低于 70% 后所已复印的拷贝份数来评价耐久性。

(i) 高温高湿性质

在温度 35℃ 和湿度 85% 环境中, 复印 5,000 份, 测量雾度以及调色剂散射, 以此来评价高温和高湿性质。

表 1					
	实施例			对比实施例	
	1	2	3	1	2
定影树脂					
树脂酸值	10	10	10	10	10
低分子组分酸值	5	5	5	5	5
碳黑					
pH	3.5	3.5	3.5	9	3
(7-pH)/比表面积	0.025	0.025	0.025	-0.013	0.120
载体	无涂层 铁酸盐	树脂涂层 铁酸盐	粘合剂 型载体	无涂层 铁酸盐	无涂层 铁酸盐
评价结果					
ID	1.432	1.418	1.422	1.450	1.432
FD	0.003	0.002	0.002	0.008	0.003
分辨率	5	5	5	4	5
电荷数量($\mu\text{C/g}$)	-18.9	-21.9	-20.5	-14.8	-18.9
废物量(mg)	0.60	0.46	0.49	0.69	0.60
调色剂散射	○	○	○	×	○
耐久性	60000 份	100000 份	90000 份	20000 份	60000 份
高温高湿性					
FD	0.003	0.003	0.003	—	0.009
调色剂散射	○	○	○	—	×

(对结果的评价)

由表 1 结果可知,实施例 1—3 调色剂的图像密度,雾度和分辨很稳定,并不会散射。也显示出良好的高温高湿性质。

另一方面,在对照实施例 1 中,在正常温度下调色剂有明显程度散射。而且,在高温高湿条件下,调色剂显影模糊,有明显程度散射。

按照调色剂中不混和负电荷控制剂的本发明,调色剂保持着足够多的电荷,足以进行显影,无电荷控制剂迁移至载体表面,电荷性质不会因废调色剂而恶化,而会在长时期范围内稳定保持,使调色剂和载体寿命延长。

将定影树脂介质中所含的低分子组分的酸值设定低于整个树脂的酸值,调色剂电荷性质就能更可靠地避免因废调色剂引起的损害,可有效避免调色剂散射及模糊。

(实施例 4)

作为定影树脂,采用含有固有在苯乙烯,甲基丙烯酸硬脂酯,丙烯酸和甲基丙烯酸丁酯中的单位(重量之比是 74 : 4 : 5 : 16)的共聚树脂,酸值 10,低分子聚合物的分子量峰值为 10,000,重均分子量 100,000。

将下述组分:

上述定影树脂,100 重量份,

聚丙烯蜡(平均分子量 4000),3 重量份,

炭黑(pH: 3.5, (7 - pH)/比表面积(m^2/g): 0.025, 经硝酸处理),10 重量份,

磁铁矿(磁粉),2 重量份,

用双轴挤压机熔化捏和。用喷射磨将捏和物粉碎,用风力分级器分级,得到直径 $10.0\mu\text{m}$ 的粒子。

将 0.3 重量份疏水性二氧化硅颗粒(平均颗粒直径 $0.015\mu\text{m}$)作为流动性改进剂和 0.6 重量份氧化铝颗粒(平均颗粒直径 $0.3\mu\text{m}$)作为间隔颗粒添加到 100 重量份上述颗粒中,在 Henschel 混合器中一起混合,得到调色剂。

将上述制得的调色剂与平均颗粒直径 $100\mu\text{m}$ 的铁酸盐载体一起混合,制得调色剂浓度 3.5%(重量)的双组份显影剂。

(实施例 5)

按与实施例 1 相同的方式制备苯乙烯-丙烯酸-甲基丙烯酸丁酯共聚物定影树脂(不含高级烷基),但苯乙烯,丙烯酸和甲基丙烯酸丁酯的重量之比为 75 : 20 : 5。该树脂具有低分子量 10000 聚合物组分的峰,重均分子量为 100,000。

按照与实施例 4 相同的方式制备调色剂和显影剂,但是采用上述树脂定影。

(实施例 6)

溶解 3.5 重量份苯乙烯-丙烯酸树脂和 1.5 重量份甲基化蜜胺树脂于 200 重量份甲苯之中,制得了涂层液,将 1000 重量份平均颗粒直径 $100\mu\text{m}$ 的球形铁酸盐颗粒添加到上述涂层液中,加热,搅拌。然后,从上述混合物中干燥除去溶剂(甲苯), 200°C 热处理 1 小时,制成涂有树脂的载体颗粒。

按与实施例 4 相同的方法制得调色剂浓度为 3.5 重量%的双组分显影剂,但采用上述载体颗粒作为磁性载体。

(实施例 7)

将下述组分:

含氨基的苯乙烯-丙烯酸树脂,100 重量份,

磁铁矿(磁粉),400 重量份,

碳黑($\text{pH}=9$),5 重量份,

用双轴挤压机熔化捏和。用喷射磨粉碎捏和物,用风力分级器分级,获得直径 $80\mu\text{m}$ 载体颗粒。

按与实施例 1 相同的方式制得调色剂浓度 5.0 重量%的双组分显影剂,但采用磁粉分散于树脂中得到的粘合剂类型载体颗粒。

上述实施例 4—7 制得的显影剂按照与实施例 1—3 相同的方式进行测试评价。其结果列于表 2。

表 2				
	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
<u>定影树脂</u>				
含高级烷基单位	甲基丙烯酸 硬脂酯	无	甲基丙烯酸 硬脂酯	甲基丙烯酸 硬脂酯
<u>碳黑</u>				
pH	3.5	3.5	3.5	3.5
7-pH/比表面积	0.025	0.025	0.025	0.025
<u>载体</u>	无涂层 铁酸盐	无涂层 铁酸盐	有树脂涂层 的铁酸盐	粘合剂型 载体
<u>评价结果</u>				
ID	1.422	1.418	1.421	1.386
FD	0.003	0.005	0.003	0.002
分辨率	5	5	5	5
电荷量($\mu\text{c/g}$)	-18.2	-17.2	-21.8	-23.9
废物量(mg)	0.62	0.87	0.40	0.38
调色剂散射	○	○	○	○
耐久性	70000 份	50000 份	90000 份	90000 份

由表 2 可知,当调色剂混合隔离剂(聚丙烯)时,实施例 5 使用不含高级烷基聚合物组分,其耐久性不太高(50,000 份)。而实施例 4, 6 和 7 采用含高级烷基定影树脂介质,耐久性有明显改进。

(实施例 8)

(制备定影树脂介质)

将下述组分:

苯乙烯,甲基丙烯酸丁酯和丙烯酸混合物(重量比 80:15:5),
100 重量份,

聚丙烯蜡(平均分子量 4,000),0.6 重量份,

聚合引发剂

搅拌混合,溶解于溶剂之中。所得到的混合液引入反应炉中,150℃聚

合 5 小时,此时用搅拌叶轮充分搅拌。然后,反应液脱气,干燥,制成含有聚丙烯蜡接枝固定于其上的组分的低分子量聚合物。

将下述组分:

上述制成的低分子量聚合物,100 重量份,

苯乙烯,甲基丙烯酸丁酯和丙烯酸混合物(重量比 70:25:5),
100 重量份,

与上述相同的聚丙烯蜡,5.4 重量份,

聚合引发剂,

混合,在溶剂中搅拌,制成混合液。将混合液放入反应炉中,80℃聚合 15 小时,此时用搅拌叶轮充分搅拌。反应液脱气,干燥,制成酸值为 10 的所需定影树脂。

定影树脂分子量峰值为 10,000,在分子量侧有分子量分布,重均分子量为 100,000。

将下述组分:

上述制成的定影树脂,103 重量份(含 3 重量份蜡),

炭黑(pH: 3.5, (7 - pH)/比表面积(m^2/g): 0.025, 经硝酸处理), 10 重量份,

磁铁矿(磁粉), 2 重量份,

用双轴挤压机熔化捏和。用喷射磨粉碎捏和物,用风力分级器分级,得到直径 $100\mu\text{m}$ 的颗粒。

将 0.3 重量份疏水性二氧化硅颗粒(平均颗粒直径 $0.015\mu\text{m}$)作为流动性改进剂和 0.6 重量份氧化铝颗粒(平均颗粒直径 $0.3\mu\text{m}$)作为间隔颗粒添加到 100 份上述颗粒中,用 Henschel 混合器将这些颗粒混合在一起,得到调色剂。

将上述制得的调色剂和平均粒度直径 $100\mu\text{m}$ 的铁酸盐载体混合在一起,获得调色剂浓度 3.5 重量%的双组分显影剂。

(实施例 9)

按与实施例 8 相同的方式制备定影树脂,但不加聚丙烯蜡。

按与实施例 8 相同的方法制备调色剂,但采用 100 重量份上述定影树脂以及实施例 8 中所用的 3 重量份聚丙烯蜡,再制备双组分显影剂。

(实施例 10)

溶解 3.5 重量份苯乙烯-丙烯酸树脂和 1.5 重量份甲基化蜜胺树脂于 200 重量份甲苯之中,制成涂层溶液,将 1000 重量份球形铁酸盐颗粒(平均颗粒直径 $100\mu\text{m}$)添加到上述涂层液中,加热,搅拌。再从上述混合物中干燥除去溶剂(甲苯), 200°C 加热 1 小时,制得具有树脂涂层的载体颗粒。

按照与实施例 8 相同的方式得到调色剂浓度 3.5%(重量)的双组分显影剂,但是采用上述有树脂涂层的载体颗粒。

(实施例 11)

将下述组分:

含氨基的苯乙烯-丙烯酸树脂,100 重量份,

磁铁矿(磁粉),400 重量份,

碳黑($\text{pH}=9$),5 重量份,

用双轴挤压机熔化捏和,用喷射磨粉碎捏和物,用风力分级器分级,获得直径 $80\mu\text{m}$ 的粘合剂类型载体颗粒。

按与实施例 8 相同的方式制得调色剂浓度 5.0%的双组分显影剂,但采用磁粉分散于树脂得到的粘合剂类型载体颗粒。

按照与实施例 1—3 相同的方式对实施例 8—11 制成的显影剂进行测试评价。结果列于表 3。

表 3				
定影树脂	实施例 8 3%蜡接枝 固定	实施例 9 无蜡接枝 固定	实施例 10 3%蜡接枝 固定	实施例 11 3%蜡接枝 固定
碳黑				
pH	3.5	3.5	3.5	3.5
7-pH/比表面积	0.025	0.025	0.025	0.025
载体	无涂层 铁酸盐	无涂层 铁酸盐	有树脂涂层 的铁酸盐	粘合剂型 载体
评价结果				
ID	1.425	1.433	1.408	1.352
FD	0.003	0.05	0.002	0.002
分辨率	5	4	5	5
电荷量($\mu\text{c/g}$)	-18.8	-15.9	-22.1	-24.0
废物量(mg)	0.60	0.80	0.42	0.40
调色剂散射	○	○	○	○
耐久性	70000 份	50000 份	90000 份	90000 份

由表 3 可知,当定影树脂与蜡简单混合时(实施例 9),耐久性在一定程度上变劣。而实施例 8,10 和 11 中,蜡是接枝固定到定影树脂上,耐久性就增加。

(实施例 12)

将下述组分:

定影树脂(带有羧基的苯乙烯-丙烯酸共聚物,酸值 8),100 重量份,

碳黑(pH:3.5,(7-pH)/比表面积(m^2/g):0.025,),7 重量份,

磁粉(磁铁矿),2 重量份,

聚乙烯树脂(分子量:4000),2 重量份,

利用双轴挤压机熔化捏和。用喷射磨粉碎捏和物,用风力分级器分级,获得平均颗粒直径 $10.0\mu\text{m}$ 的调色剂颗粒。

将 0.3 重量份平均颗粒直径 $0.015\mu\text{m}$ 的疏水性二氧化硅颗粒和 0.3 重量份平均颗粒直径 $0.3\mu\text{m}$ (作为间隔颗粒) 添加到 100 重量份上述颗粒中, 用 Henschel 混合器混合 2 分钟, 制成本发明调色剂。

将上述调色剂和平均颗粒直径 $100\mu\text{m}$ 的铁酸盐载体混合在一起, 得到调色剂浓度 3.5 重量% 的双组分显影剂。

(实施例 13)

按与实施例 12 相同的方式制得调色剂颗粒, 但是不混和聚丙烯。再制备显影剂。

采用实施例 12 和 13 的显影剂, 按与实施例 1—3 相同的方法成像, 依据下述方法求得所成像的固定因子。

用均匀拉伸过的棉布包扎 400 克重的一个平底, 按预定速度用它摩擦图像的密排黑色部位, 绕擦五次。测量擦前和擦后的图像密度 (ID), 将由此算出的剥离因子视作固定因子:

$$\text{固定因子}(\%) = \frac{\text{摩擦后图像密度}}{\text{摩擦前图像密度}} \times 100\%$$

实施例 13 中, 固定因子稍高于 80%, 不过在实施例 12 中, 固定因子不超过 90%。

(实施例 14)

将苯乙烯, 甲基丙烯酸丁酯和丙烯酸相互以重量比 80 : 15 : 5 混合, 连同一种聚合引发剂在溶剂中搅拌混合溶解。对反应系统进行加热聚合。聚合后, 将反应液脱气, 干燥, 制得苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸共聚树脂即定影树脂。定影树脂的酸值为 10。

定影树脂的重均分子量是 100,000。

将下述组分:

上述定影树脂, 100 重量份,

碳黑 (pH: 3.5, (7—pH)/比表面积 (m^2/g): 0.025, 用硝酸处理), 7 重量份,

磁铁矿(磁粉),2 重量份,
用双轴挤压机熔化捏和。用喷射磨粉碎捏和物,用风力分级器分级,
得到直径 $10.0\mu\text{m}$ 的颗粒。

将 0.3 重量份疏水性二氧化硅颗粒(平均颗粒直径 $0.015\mu\text{m}$)作为流动性改进剂和 0.5 份平均直径 $0.3\mu\text{m}$ 的磁铁矿颗粒($2\times 10^3\Omega\cdot\text{cm}$)作为间隔颗粒添加到 100 份上述颗粒中,用 Henschel 混合器混合在一起,制得调色剂。

将表面处理过的调色剂颗粒和平均颗粒直径 $100\mu\text{m}$ 的铁酸盐载体混合在一起,获得调色剂浓度 3.5%(重量)的双组分显影剂。

(实施例 15)

按照与实施例 14 相同的方式制备调色剂和显影剂,但采用 0.5 重量份平均直径 $0.3\mu\text{m}$ 的磁铁矿颗粒($2\times 10^3\Omega\cdot\text{cm}$)作为间隔颗粒,0.5 重量份平均直径 $0.3\mu\text{m}$ 的氧化铝颗粒($10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$)。

(实施例 16)

按照与实施例 14 相同的方式制备调色剂和显影剂,但外加 0.2 重量份硬脂酸锌。

(实施例 17)

溶解 3.5 重量份苯乙烯-丙烯酸树脂和 1.5 重量份甲基化蜜胺树脂于 200 重量份甲苯中制得涂层液,将 1000 重量份球形铁酸盐(平均粒度直径 $100\mu\text{m}$)添加到涂层液中,加热,搅拌。将上述混合物干燥除去溶剂(甲苯), 200°C 加热 1 小时,制得有树脂涂层的载体颗粒。

按照与实施例 14 相同的方式制得调色剂浓度 3.5%(重量)的双组分显影剂,但采用上述载体颗粒作为磁性载体。

(实施例 18)

将下述组分:

含氨基的苯乙烯-丙烯酸树脂,100 重量份,

磁铁矿(磁粉),400 重量份,

碳黑(pH=9),5 重量份,

用双轴挤压机熔化捏和。用喷射磨粉碎捏和物,用风力分级器分级,制得直径 $80\mu\text{m}$ 的粘合剂类型载体颗粒。

按与实施例 14 相同的方式制得调色剂浓度 5.0 重量%的双组分磁性显影剂,但是采用磁粉分散于树脂获得的粘合剂类型载体颗粒。

(对比实施例 3)

按照与实施例 14 相同的方式制备调色剂和显影剂,但是采用 pH9 和 $(7-\text{pH})/\text{比表面积}(\text{m}^2/\text{g})$ 为 -0.013 的碳黑,这种碳黑未用酸处理过。

(实施例 19)

按照与实施例 14 相同的方式制备调色剂和显影剂,但是不用间隔颗粒。

按照与实施例 1—3 相同的方法测试实施例 14—19 和对比实施例 3 所得到的显影剂,再按下述方法测量其转移效率。结果列于表 4 和 5。

转移效率:

测量出复印操作开始之前调色剂给料斗中调色剂的重量以及进行一预定数目的复印之后调色剂给料斗中调色剂的重量,取两者之间差值计算出所耗用的调色剂重量。当进行预定数目的复印时,测出一次清洗步骤回收到的调色剂重量,求出被回收的调色剂重量。依据这些数值,按照下述公式计算调色剂转移效率。所复印的文件是黑区面积为 8%的印刷符号文件。

$$\text{转移效率}(\%) = [(A-B)/A] \times 100$$

其中 A 表示耗用的调色剂重量,B 表示回收到的调色剂数量。

表 4			
间隔颗粒	实施例 14 磁铁矿	实施例 15 磁铁矿和 氧化铝	实施例 16 经硬脂酸 处理
碳黑			
pH	3.5	3.5	3.5
7-pH/比表面积	0.025	0.025	0.025
载体	未涂层的 铁酸盐	未涂层的 铁酸盐	未涂层的 铁酸盐
评价结果			
ID	1.430	1.426	1.465
FD	0.003	0.003	0.003
分辨率	5	5	5
电荷量($\mu\text{C/g}$)	-18.1	-18.3	-17.5
废物量(mg)	0.60	0.57	0.62
调色剂散射	○	○	○
耐久性	80000 份	100000 份	80000 份
转移效率(%)	82	83	82

表 5				
间隔颗粒	实施例 17	实施例 18	对比实施例 3	实施例 19
碳黑	磁铁矿	磁铁矿	磁铁矿	无
pH	3.5	3.5	9	3.5
7-pH/比表面积	0.025	0.025	-0.013	0.025
载体	有树脂涂层的铁酸盐	粘合剂类型载体	未涂层的铁酸盐	未涂层的铁酸盐
评价结果				
ID	1.425	1.372	1.453	1.423
FD	0.002	0.002	0.009	0.003
分辨率	5	5	4	5
电荷量($\mu\text{c/g}$)	-20.3	-23.0	-13.8	-18.8
废物量(mg)	0.41	0.43	0.85	0.80
调色剂散射	○	○	×	○
耐久性	100000 份	100000 份	30000 份	50000 份
转移效率(%)	83	83	73	78

由表 4 和 5 结果可知,采用间隔颗粒可增加耐久性 & 调色剂转移效率。

说明书附图

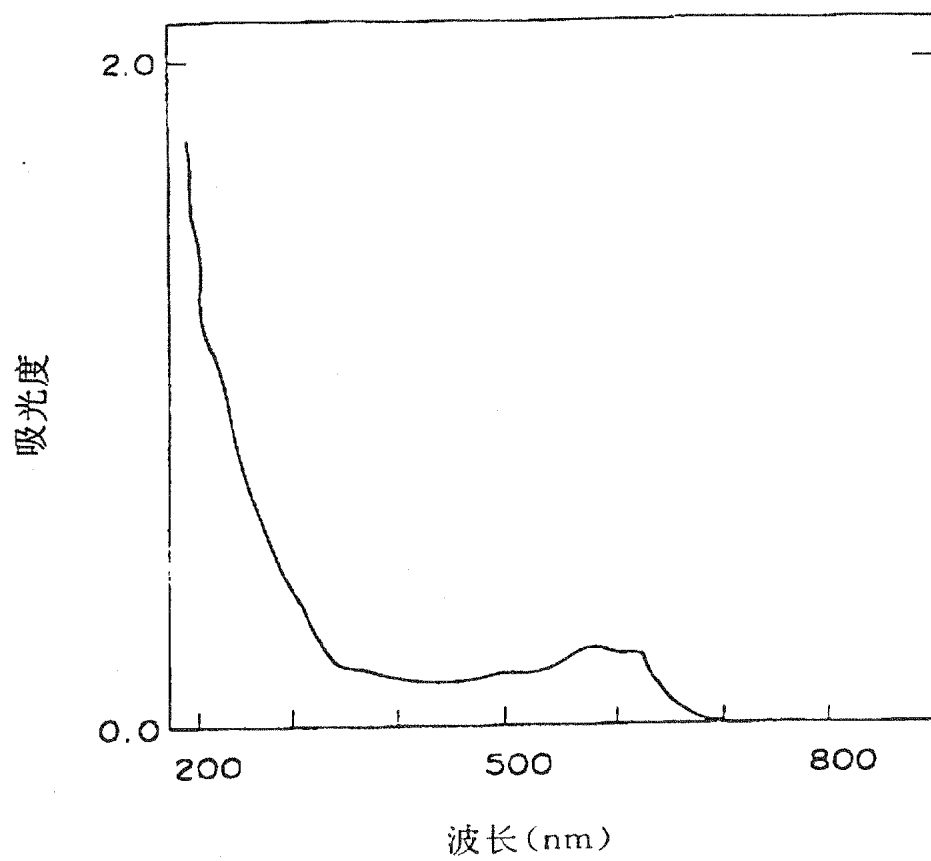


图 1

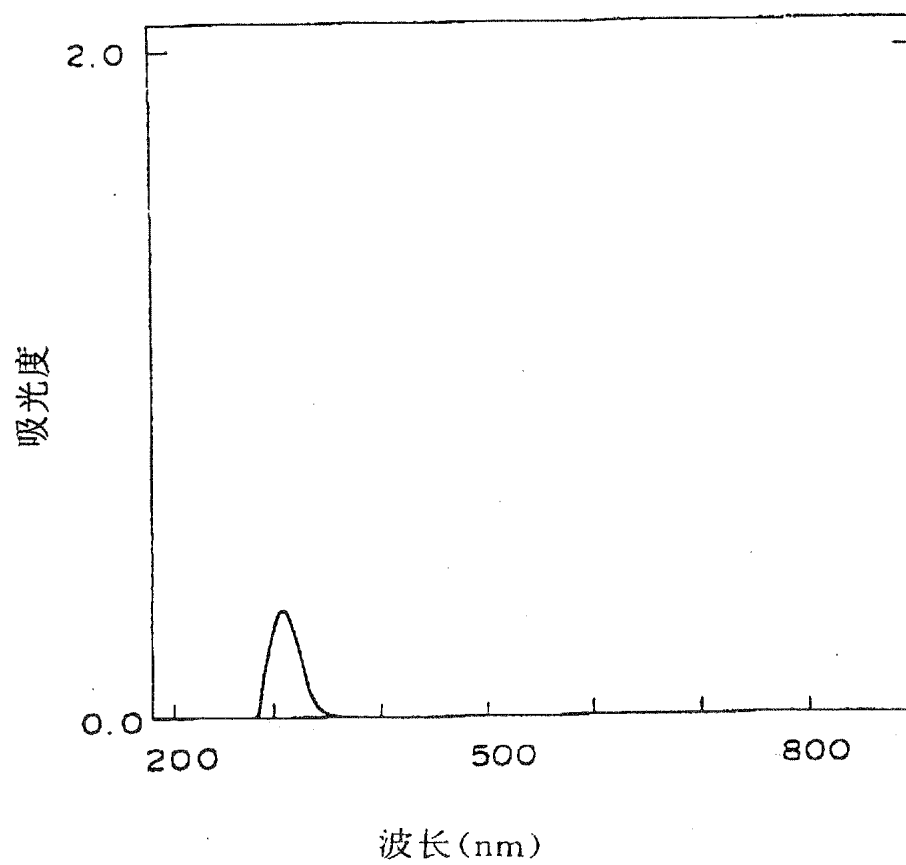


图 2

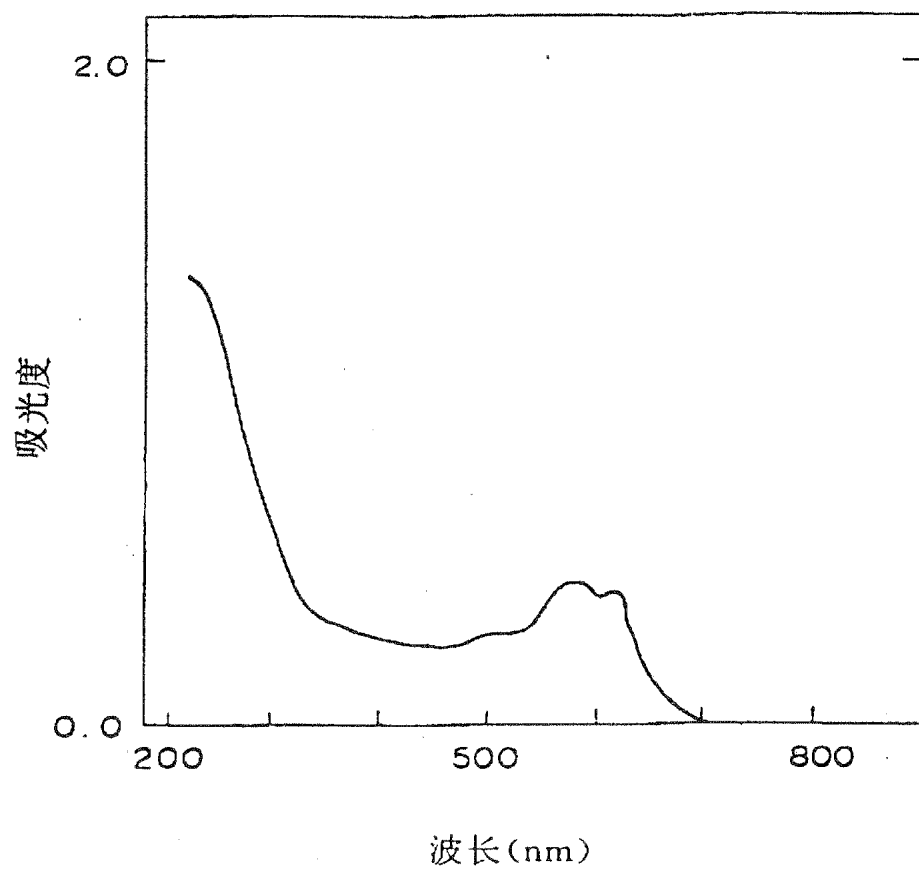


图 3

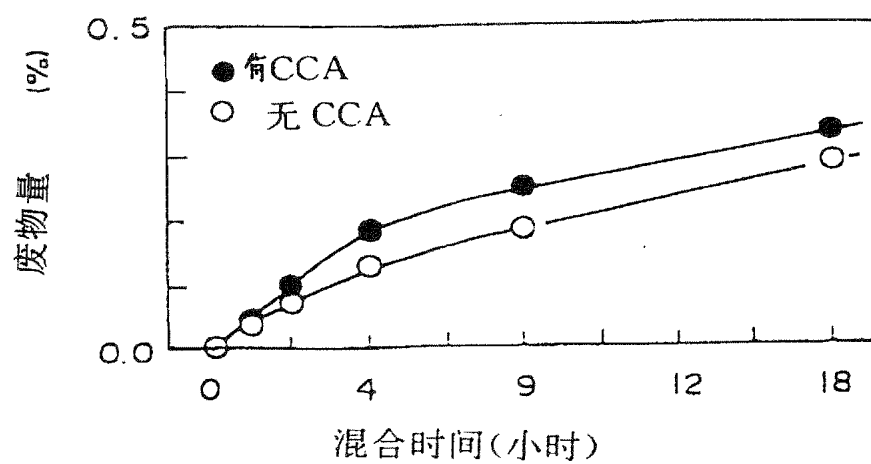
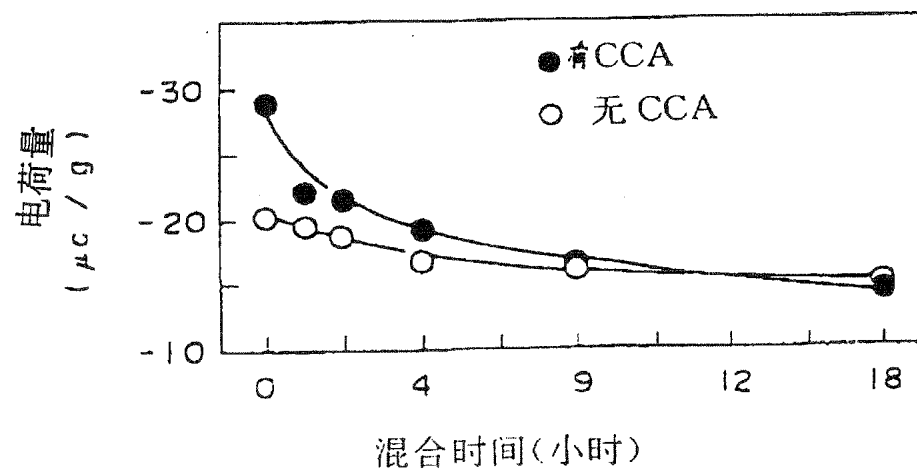
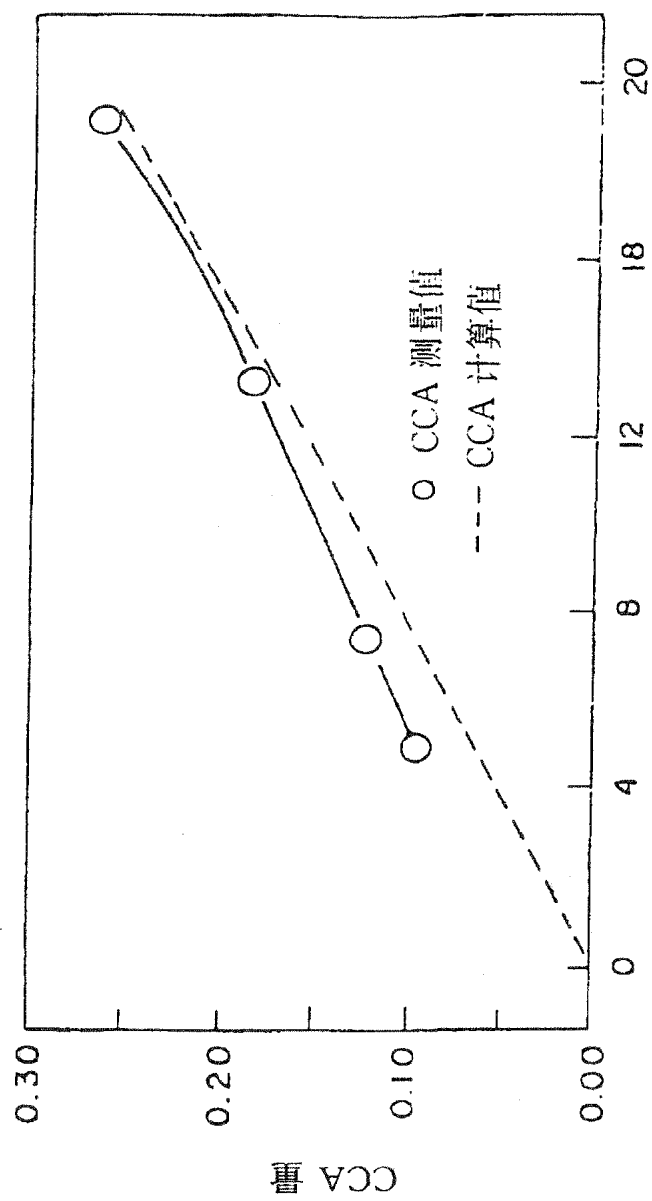


图 4

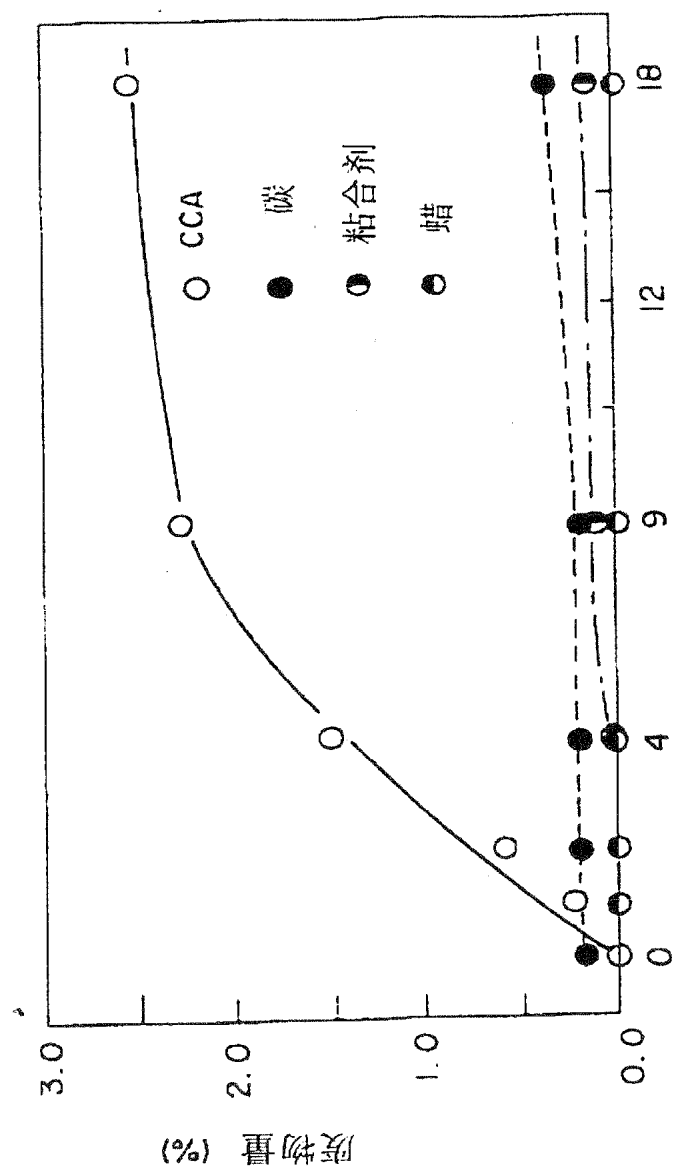
图 5





废物量 (mg)

图 6



混合时间(小时)

图 7

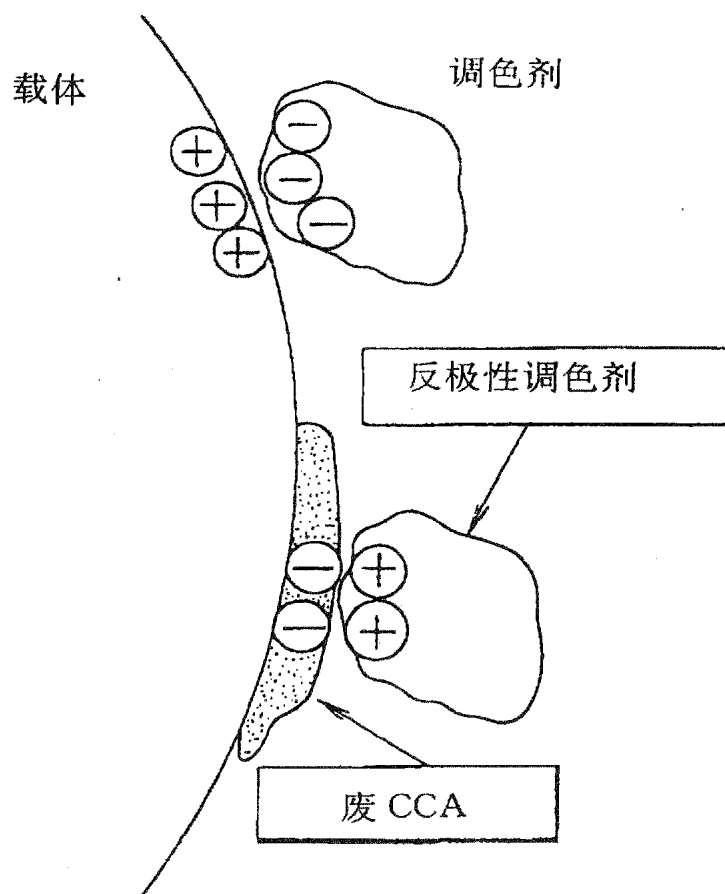


图 8

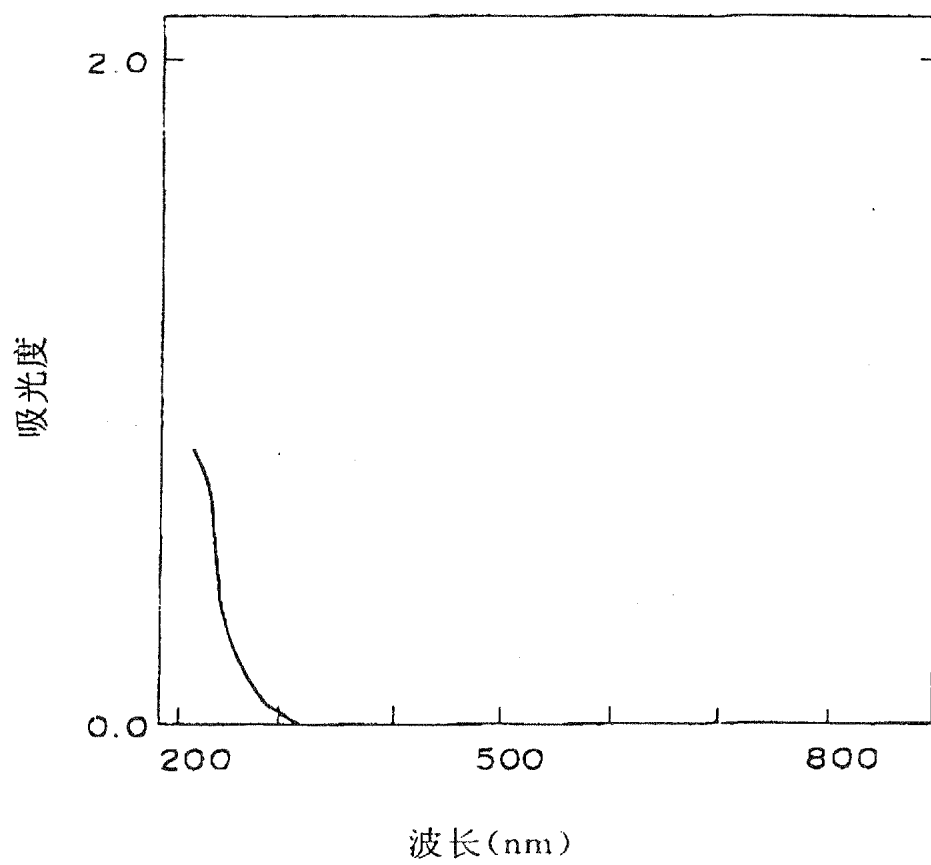


图 9

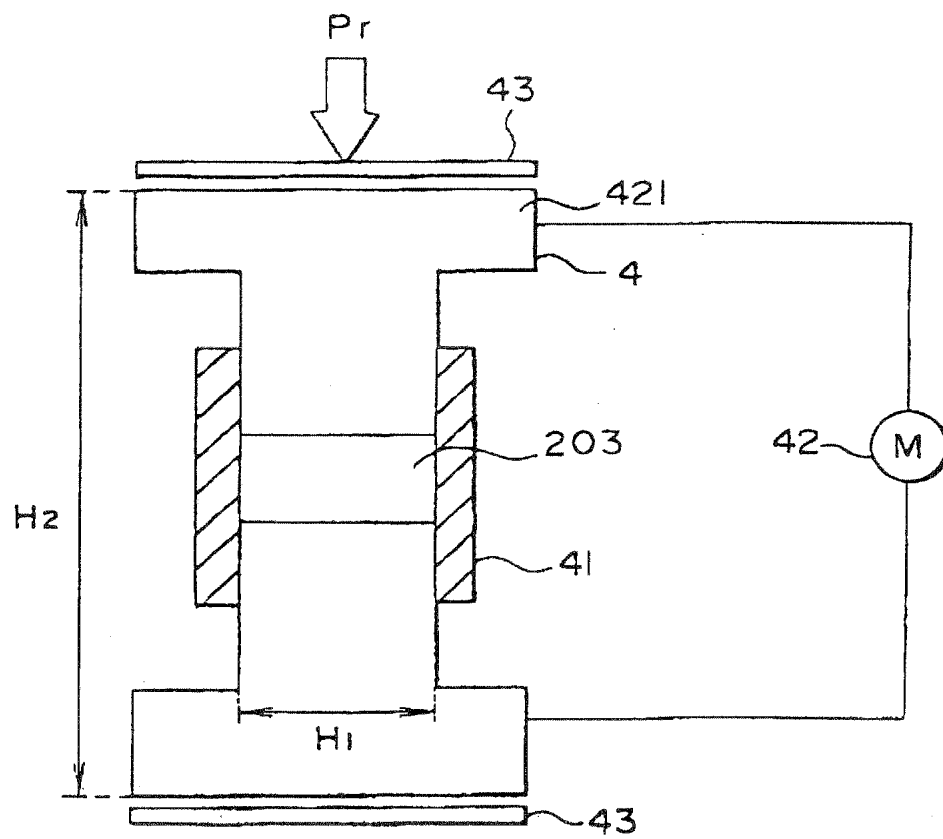
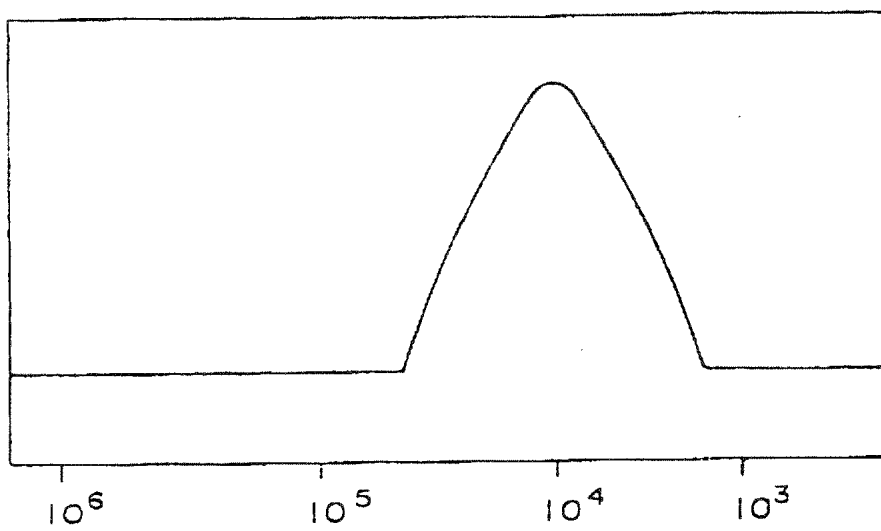
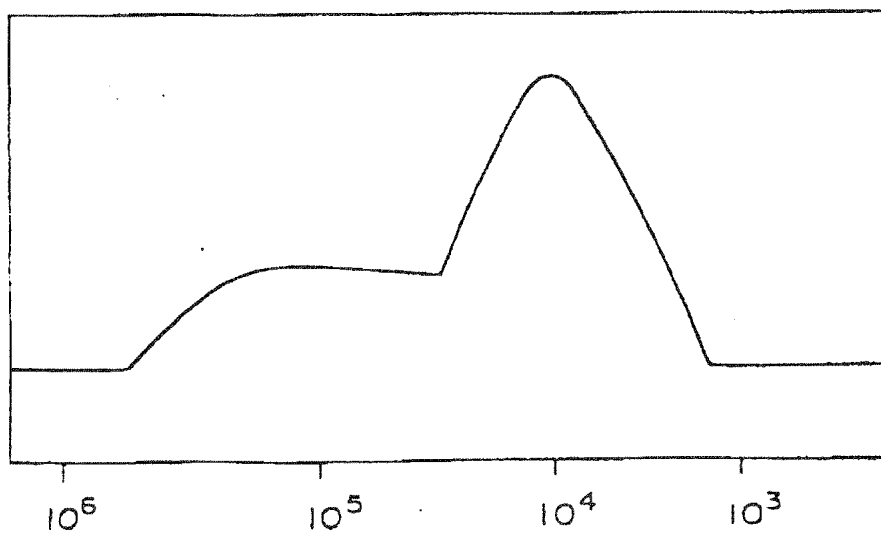


图 10



分子量
图 11

图 12



分子量

